

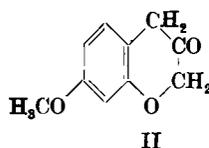
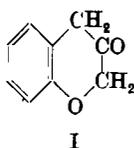
35. Paul Pfeiffer und Edgar Enders: Synthese des β -Chromanons*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

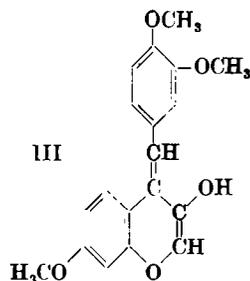
(Eingegangen am 25. Oktober 1950)

Nach langen vergeblichen Versuchen gelang schließlich auf ganz einfache Weise ausgehend von der *o*-Carboxymethoxy-phenyl-essigsäure die Synthese des β -Chromanons.

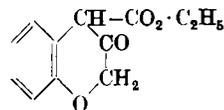
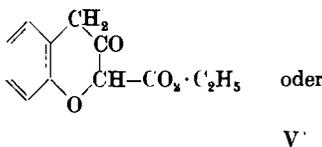
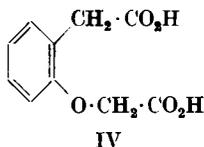
Vor wenigen Jahren haben P. Pfeiffer und K. Bauer¹⁾ Versuche zur Darstellung des bisher noch unbekanntenen β -Chromanons (I) veröffentlicht.



Mit Hilfe der β -Chromanone müßten sich interessante Kondensationsreaktionen durchführen lassen; vor allem sollte man vom Methoxy- β -chromanon (II) aus durch Kondensation mit Vanillinmethyläther zur Verbindung der Formel III kommen. Eine solche Formel hat seinerzeit Kostanecki für das Trimethylbrasilin aufgestellt. Wenn sich auch inzwischen diese Formel als irrtümlich herausgestellt hat, so muß es doch von Interesse sein, eine Verbindung dieser Art kennenzulernen und mit dem Trimethylbrasilin zu vergleichen.



Pfeiffer und Bauer hatten versucht, das Ziel dadurch zu erreichen, daß sie mit dem Äthylester der *o*-Carboxymethoxy-phenyl-essigsäure (IV) eine Dieckmann-Kondensation durchführten; sie erhielten dabei erwartungsgemäß die Verbindung V,



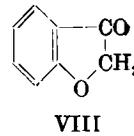
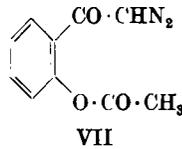
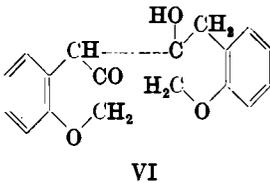
aus der sich aber durch Verseifen und Kohlendioxydabspaltung nur das dimolekulare β -Chromanon der Formel VI erhalten ließ.

Wir versuchten nun auf einem neuen Weg das Ziel zu erreichen, was uns auch schließlich nach manchen Umwegen gelungen ist.

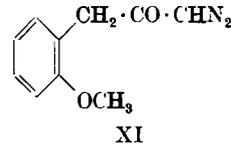
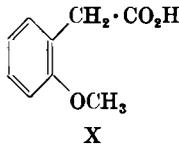
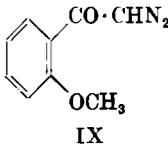
*) Prof. Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer ist am 4. März 1951 gestorben.

1) B. 80, 7 [1947].

Unsere ersten Versuche wurden mit Diazomethan-Derivaten durchgeführt. Läßt man auf das Diazoketon VII Ameisensäure in Eisessig einwirken, so

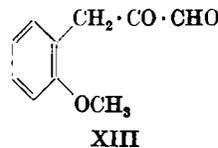
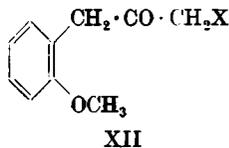


entsteht bekanntlich das Cumaranon-(3) (VIII). Die gleiche Verbindung erhielten wir aus *o*-Methoxy-benzoylchlorid über das Diazoketon IX, welches



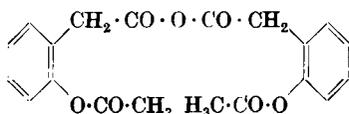
ein gelbes, leicht zersetzliches Öl ist, das bei tiefer Temperatur kristallinisch erstarrt und dann bei -20 bis -18° schmilzt. Als wir dieses Diazoketon mit Silberoxyd in Alkohol behandelten, bekamen wir als Hauptprodukt wiederum das Cumaranon-(3) (VIII); außerdem konnten wir noch in geringer Menge die in normaler Reaktion gebildete *o*-Methoxy-phenylessigsäure (X) isolieren.

Wir hofften nun, daß das nächst höhere Homologe der Verb. VII von der Formel XI den gewünschten Ringschluß zum β -Chromanon (I) geben würde. Die Darstellung dieser Verbindung wurde so vorgenommen, daß zunächst die *o*-Oxyphenylessigsäure mit Diazomethan umgesetzt und dann zur *o*-Methoxy-phenylessigsäure (X) verseift wurde. Dann wurde diese Säure in ihr Chlorid übergeführt und dieses mit Diazomethan umgesetzt. Die bei tiefer Temperatur isolierte Diazoverbindung XI bildet ein gelbes Öl, das beim Abkühlen mit Methanol-Kohlensäure erstarrt. Ein Ringschluß ließ sich aber aus diesem Diazokörper nicht erzielen. Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entstanden die halogenierten Phenylaceton-Derivate XII, mit Ameisensäure in Dioxanlösung das *o*-Methoxy-benzyl-glyoxal (XIII); es war also im letztgenannten Fall Oxydation des erwarteten Ketols eingetreten. Die Glyoxalverbindung ist

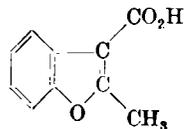


ein gelbes Öl, das bei $133-134^\circ/1$ Torr siedet; sie wurde durch ihr Bis-thiosemicarbazon und durch ihr Dinitrosoazon charakterisiert. Es wurde nun daran gedacht, in der Verbindung XI den Methoxy- durch den Acetoxyrest zu ersetzen, um so das gewünschte Ziel zu erreichen. Doch scheiterte das daran, daß die notwendige *o*-Acetoxy-phenylessigsäure nicht erhalten werden

konnte. Die Versuche, *o*-Oxy-phenylessigsäure mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid zu acylieren, führten unter Wasserabspaltung zum Lacton der Säure.



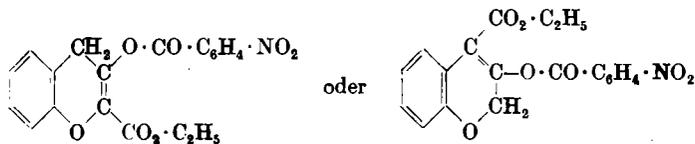
XIV



XV

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde das Anhydrid XIV erhalten. Als dieses Anhydrid mit Hydrogencarbonat-Lösung behandelt wurde, bildete sich unter Ringschluß die 2-Methyl-cumaron-carbonsäure-(3) (XV). Die gleiche Ringverbindung wurde mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhalten.

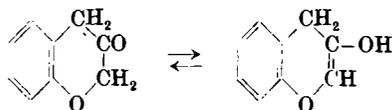
Nach all diesen negativen Versuchen wurde die Methode von Pfeiffer und Bauer wieder aufgegriffen, nach der das Bis- β -chromanon erhalten worden war. Zunächst konnte die Darstellung der als Ausgangsmaterial benötigten *o*-Carboxymethoxy-phenylessigsäure (IV) verbessert werden, indem *o*-Oxy-phenylessigsäure in Propylalkohol bei Gegenwart von Kaliumpropylat in 71-proz. Ausbeute mit Bromessigester umgesetzt wurde. Auch wir erhielten aus dem Ester dieser Säure nach dem Dieckmann-Verfahren den Chromanon-carbonsäureester V, der sich aber bei noch so vorsichtigen Verseifungsversuchen nicht in das monomolekulare β -Chromanon überführen ließ. Aus dem Chromanoncarbonsäureester konnten wir mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin den *p*-Nitro-benzoesäureester XVI der Enolform der Verbindung V isolieren.



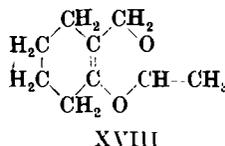
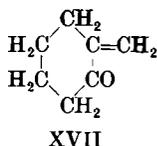
XVI

Schließlich erreichten wir unser Ziel auf ganz einfache Weise, indem wir die von Blanc angegebene Methode zur Gewinnung von Ringketonen anwandten. Die *o*-Carboxymethoxy-phenylessigsäure (IV) wurde mit einem größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid bei 110–115° behandelt und nach Entfernung des Überschusses an Essigsäureanhydrid und der gebildeten Essigsäure der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Wir erhielten so in einer Rohausbeute von 22% der Theorie das gesuchte β -Chromanon (I). Es bildet ein fast farbloses Öl, das bei 4 Torr und einer Badtemperatur von 104–108° ohne Zersetzung überdestilliert werden kann. In Wasser ist das β -Chromanon unlöslich, es löst sich aber klar in 2*n* NaOH auf, um durch Ansäuern wieder ausgefällt zu werden. Charakterisiert wurde das Chromanon durch sein Dinitrophenylhydrazon (gelborange Nadeln vom Schmp. 165–166°), sein Semicarbazon (federförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 188.5°) und sein Thiosemicarbazon (fast farblose, lange Nadeln vom Schmp. 192.5°). Das β -Chro-

manon gehört also zu den tautomer reagierenden Substanzen; im flüssigen und gelösten Zustand herrscht das Gleichgewicht:



Um eine bessere Ausbeute an β -Chromanon zu erhalten, versuchten wir *o*-Methylen-cyclohexanon (XVII) mit Vinylacetat bzw. Vinylbenzoat umzusetzen. Es entstand aber in beiden Fällen ein und dieselbe gut kristallisierte



Verbindung vom Schmp. 156–157°, die nach der Analyse und dem ungesättigten Verhalten wahrscheinlich eine Verbindung von der Formel XVIII ist, entstanden durch Anlagern von Acetaldehyd an das *o*-Methylen-cyclohexanon.

Beschreibung der Versuche

ω -Diazo-*o*-acetoxy-acetophenon (VII)

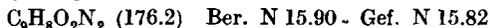
Zu einer dest. äther. Diazomethan-Lösung aus 105 g Nitrosomethylharnstoff wird bei 0° eine Lösung von 60 g Acetylsalicylsäurechlorid in 200 ccm absol. Alkohol zugetropft. Nach 1stdg. Stehenlassen in der Kälte wird der Ansatz mit einer Kohlensäure-Methanol-Kältemischung auf –30° abgekühlt und das abgeschiedene Diazoketon abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Ton: Schmp. 80–81°. Durch vorsichtige Destillation des Ätherfiltrats wird noch eine geringe Menge von unreinerem Diazoketon gewonnen; Ausb. 60 g. Aus Methanol-Benzol zur Analyse umkristallisiert: hellgelbe, körnige Kristallmasse, aus Methanol-Wasser: große, blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 82–83°.



Der Diazokörper geht mit Ameisensäure in Eisessig in Cumaranon-(3) (VIII) über.

ω -Diazo-*o*-methoxy-acetophenon (IX)

Man tropft in eine dest. äther. Diazomethan-Lösung aus 70 g Nitrosomethylharnstoff bei 0° unter Rühren 40 g *o*-Methoxy-benzoylchlorid, gelöst in 100 ccm Äther ein und isoliert das Diazoketon durch Absaugen des Äthers bei 0–5°. Das gelbe Öl wird mit Methanol-Kohlensäure auf etwa –50° abgekühlt; es erstarrt dann zu einer gelben Kristallmasse. Diese wird auf einer vorgekühlten Tonplatte im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure einige Stunden bei etwa –10° getrocknet; Schmp. 2–3°. Die Analyse ist möglichst schnell auszuführen.



o-Methoxy-phenylessigsäure: In eine äther. Diazomethan-Lösung aus 70 g Nitrosomethylharnstoff werden 40 g *o*-Methoxy-benzoylchlorid eingetropft. Das Diazoketon wird durch Absaugen isoliert. Dann werden 250 ccm Alkohol zugegeben. Nach dem Erwärmen auf 25° wird unter kräftigem Turbinieren in kleinen Anteilen eine abschl. alkohol. Aufschlammung von Silberoxyd zugesetzt. Dabei wird langsam auf 30–40° erwärmt und das System 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nachdem das Reaktionsgemisch bei erneuter Silberoxydzugabe keine Gasentwicklung mehr gibt, wird kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Alkohol abdestilliert und der Rück-

stand i. Vak. destilliert; Sdp.₁₈ 145–160°. Das Destillat wird mit Eis abgekühlt; die festen Anteile werden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 99–100°. Nach dem Misch-Schmelzpunkt liegt Cumaranon-(3) vor; es wurde durch sein *p*-Nitro-phenylhydrazon vom Schmp. 210° charakterisiert.

Die flüssigen Anteile werden nochmals i. Vak. destilliert; dann werden 9.5 g Destillat zur Verseifung mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol 1 Stde. gekocht. Der Rückstand wird mit 100 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit Äther extrahiert; dann wird die wäbr. Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert und die freie Säure mit Äther aufgenommen. Farblose, große, federförmige Kristalle vom Schmp. 123–124°. Es liegt *o*-Methoxy-phenylessigsäure vor; Ausb. 2.5 g reine Säure (aus Wasser unter Zusatz von Kohle umkristallisiert).

ω -Diazo-*o*-methoxy-phenylaceton (XI)

a) *o*-Methoxy-phenylessigsäurechlorid: Entsteht aus der Säure durch Erwärmen mit Thionylchlorid. Nach der Destillation des Rohprodukts i. Vak. farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 127–128°; Ausb. aus 11.4 g Säure 10.65 g.

$C_9H_9O_2Cl$ (184.6) Ber. Cl 19.21 Gef. Cl 19.28

b) Diazoketon: 10.1 g Säurechlorid in 100 ccm absol. Äther werden unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz zu einer dest. äther. Diazomethan-Lösung aus 20 g Nitrosomethylharnstoff zugetropft. Nach 2 stdg. Stehenlassen in der Kälte filtriert man die Lösung und saugt den Äther unter Kühlung mit Eiswasser i. Vak. ab; Rückstand 12 g. Gelboranges Öl, das beim Abkühlen in Methanol-Kohlensäure erstarrt und dann bei –20 bis –18° schmilzt. Zur Analyse wird eine kleine Probe auf einem Uhrglas i. Vak. über Schwefelsäure im Tiefkühlschrank getrocknet.

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190.2) Ber. N 14.73 Gef. N 14.83, 14.75

ω -Chlor-*o*-methoxy-phenylaceton (XII, X = Cl)

Zu 2.4 g Diazoketon XI, gelöst in 8 ccm Äther, wird unter Eiskühlung konz. Salzsäure zugetropft, bis die Stickstoff-Entwicklung beendet ist. Dann wird die Lösung mit etwas Wasser versetzt und ausgeäthert. Man wäscht die äther. Lösung mit Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand im Vakuum. Farbloses Öl vom Sdp.₁ 129–130° (Temp. des Metallbads); Ausb. 1.6 g.

$C_{10}H_9O_2Cl$ (198.7) Ber. C 60.46 H 5.58 Cl 17.85 Gef. C 60.32 H 5.47 Cl 17.71

ω -Brom-*o*-methoxy-phenylaceton (XII, X = Br)

2.45 g Diazoketon XI, verdünnt mit 5 ccm Methanol, werden mit 40-proz. Bromwasserstoffsäure tropfenweise bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung versetzt. Zuletzt wird kurz im Wasserbad angewärmt. Beim Stehen des Reaktionsgemisches scheidet sich eine ölige Schicht ab, die nach Wasserzusatz mit Äther aufgenommen wird. Man wäscht die äther. Lösung mit Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet über Chlorcalcium, verdampft den Äther und destilliert den Rückstand bei einer Badtemperatur von 135–138° unter 1 Torr. Schwach bräunlich verfärbtes Öl; Ausb. 1.9 g. Auch nach wiederholter Destillation wurden etwas zu niedrige Bromwerte erhalten.

$C_{10}H_9O_2Br$ (243.1) Ber. Br 32.88 Gef. Br 29.92, 30.51

Dinitrophenylhydrazon des Bromketons: Man gibt zu einer Lösung von 0.6 g Bromketon XII (X = Br) in 5 ccm Eisessig 1.0 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Dann wird die Lösung langsam auf etwa 5 ccm eingeengt. Beim Zutropfen von Methanol scheidet sich orangegelbe Kristalle ab (Ausb. 1.0 g), die aus Benzol-Benzin umkristallisiert werden. Kleine, dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 147–150°; positive Beilsteinprobe. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Isopropylalkohol und Butanol, noch schwerer in Methanol, Äthanol und Cyclohexan.

$C_{16}H_{15}O_5N_4Br$ (423.1) Ber. N 13.24 Gef. N 13.35, 13.48

o-Methoxy-benzyl-glyoxal (XIII)

Eine Lösung von 4.5 g Diazoketon XI in 5 ccm Dioxan und 1 ccm Wasser wird mit 2 ccm 85-proz. Ameisensäure versetzt. Dann wird langsam im Wasserbad angewärmt,

wobei heftige Stickstoff-Entwicklung einsetzt, die durch weiteres Erwärmen zu Ende gebracht wird. Der Ansatz wird über Nacht aufbewahrt, mit Wasser verdünnt und durch Eintragen von Magnesiumoxyd neutralisiert. Die filtrierte Lösung scheidet ein gelbliches Öl aus, das mit Äther aufgenommen wird. Die äther. Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁ 133–134°; Ausb. 2.2 g.

$C_{10}H_{10}O_3$ (178.2) Ber. C 67.40 H 5.66 Gef. C 68.48 H 5.87

Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon: 0.65 g der Verbindung XIII, verdünnt mit 3 ccm Methanol, werden mit einer heißen Lösung von 0.65 g *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt; das Reaktionsgemisch wird kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit kristallisieren kleine, rote Nadeln aus, die aus Pyridin-Methanol umkristallisiert werden. Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Dioxan, sehr schwer in heißem Xylol; Ausb. gut.

$C_{22}H_{20}O_5N_8$ (448.4) Ber. C 58.92 H 4.50 N 18.74
Gef. C 58.95 H 4.56 N 18.87, 18.95

Bis-thiosemicarbazon: Man erhitzt eine Lösung von 0.8 g XIII in 3 ccm Eisessig mit einer heißen Lösung von 1 g Thiosemicarbazid in 15 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. zum gelinden Sieden und verdampft dann den größten Teil des Eisessigs i. Vak. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Methanol; aus viel Isobutanol kleine, rechteckige, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 225–226°.

$C_{12}H_{16}ON_6S_2$ (254.4) Ber. S 19.76 Gef. S 19.45

Verhalten der *o*-Oxy-phenylessigsäure gegen Acetylchlorid

Eine Lösung von 1.0 g *o*-Oxy-phenylessigsäure in 20 ccm Acetylchlorid und 10 ccm Benzol wird tropfenweise mit 5 ccm Pyridin versetzt; das Gemisch wird 2 Tage verschlossen aufbewahrt. Dann wird filtriert und das Filtrat i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Abkühlen in Eis-Kochsalz; man destilliert ihn i. Vak. Es liegt Cumaranon-(2) vor; Sd_{p,17} 140°, Schmp. 47–48°, Misch-Schmp. 48°.

o-Acetoxy-phenyl-essigsäureanhydrid (XIV)

1.6 g *o*-Oxy-phenylessigsäure werden mit 1.6 g wasserfreiem Natriumacetat und 15 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. am Steigrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Dann wird die erkaltete halbfeste Masse mit wenig kaltem Wasser durchgearbeitet und abgesaugt; Ausb. 2.0 g. Mehrfach aus verd. Methanol, dann aus Benzin umkristallisiert: schmale, gezackte Blättchen vom Schmp. 118–119°.

$C_{20}H_{16}O_7$ (224.1) Ber. C 64.86 H 4.90 Gef. C 65.16, 64.96 H 4.88, 4.62

Ein Versuch, die Verbindung schonend mit Hydrogencarbonat zu verseifen, mißlang. Es entstand 2-Methyl-cumaranon-carbonsäure-(3).

2-Methyl-cumaron-carbonsäure-(3) (XV)

3 g *o*-Oxy-phenylessigsäure werden mit 30 ccm Pyridin und 8 ccm Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit verd. Salzsäure nicht ganz neutralisiert und von Schmier abfiltriert. Dann wird mit Salzsäure gefällt, das abfiltrierte Produkt wieder in Hydrogencarbonat-Lösung aufgenommen, die Lösung mit Kohle behandelt und nochmals mit Säure gefällt; Ausb. 1.7 g. Durch Umkristallisieren aus Benzol, dann aus Benzin werden kleine Nadeln erhalten; Schmp. 135–136° unter schwachem Sublimieren.

$C_{10}H_8O_3$ (176.2) Ber. C 68.17 H 4.56 Gef. C 68.25 H 4.58

Methylester: Die Säure wird, suspendiert in wenig Äther, mit einem kleinen Überschuß äther. Diazomethan-Lösung methyliert; Ausb. 0.8 g. Aus verd. Alkohol, dann aus Benzin umkristallisiert: kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 129.5–130°.

$C_{11}H_{10}O_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.55 H 5.17

o-Carboxymethoxy-phenylessigsäure (IV)

Verbesserte Darstellungsmethode: Zu einer Kaliumpropylat-Lösung aus 5.15 g Kalium und 70 ccm Propylalkohol werden bei etwa 40° 10 g *o*-Oxy-phenylessigsäure

gegeben; dann werden 22.0 g Bromessigester unter Umschütteln in kleinen Anteilen zugesetzt. Der Ansatz wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei der Propylalkohol weitgehend abdestilliert. Nun wird eine Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Methanol zugesetzt, nochmals 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und das ausgeschiedene Salzgemisch durch Wasserzusatz gelöst. Die Lösung wird 2 mal mit etwas Äther extrahiert, mit verd. Salzsäure angesäuert und 5 mal mit je 50 ccm Äther ausgezogen.

Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt wird destilliert und der Rückstand auf Ton i. Vak. getrocknet; Ausb. 14.8 g Rohprodukt. Nach 1 maliger Extraktion mit Chloroform aus der Hülse werden farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 156–157° erhalten; Ausb. 9.8 g = 71% der Theorie.

Der Diäthylester der Säure IV bildet lanzettförmige Nadeln vom Schmp. 47–48°. Der *p*-Nitro-benzoessäureester XVI, welcher durch Umsetzung der Enolform von V (aus dem Diäthylester IV) mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin erhalten wurde, bildet blaß gelbe, rechteckige Täfelchen vom Schmp. 153–153.5°.

$C_{19}H_{16}O_7N$ (369.3) Ber. C 61.79 H 4.10 N 3.79 Gef. C 62.20 H 3.99 N 3.99

β -Chromanon (I)

6.4 g *o*-Carboxymethoxy-phenylessigsäure werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen; dann wird das Gemisch 2 Stdn. auf 110–115° erhitzt und anschließend das Essigsäureanhydrid i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Benzol in einen Dreikugelsonnen gespült und nach Entfernung des Benzols an der Quecksilberpumpe destilliert. Bei 0.1 bis 0.25 Torr und 195 bis 205° Badtemp. (Metallbad) destilliert in einer Ausbeute von 1.0 g (22% d. Th.) ein gelbliches Öl über, während im Kolben viel dunkles Harz zurückbleibt.

1.75 g rohes Destillat aus 2 Ansätzen werden zur weiteren Reinigung nochmals i. Hochvak. destilliert. Sdp.₄ 104–108° (Badtemp.); Ausb. 0.7 g. Fast farbloses Öl von angenehm arom. Geruch, etwas an Zimtaldehyd erinnernd. Unlöslich in Wasser, gut löslich in 2 *n* NaOH. Beim Ansäuern der alkal. Lösung wird das Keton wieder abgeschieden.

$C_9H_8O_2$ (148.2) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.35 H 5.21

2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Chromanons: Man setzt das Keton mit einer heißen Eisessig-Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin um. Aus Äther kleine, gelborange Nadeln vom Schmp. 165–166° (Zers.).

$C_{15}H_{12}O_6N_4$ (328.3) Ber. C 54.88 H 3.69 N 10.07 Gef. C 55.05 H 3.68 N 10.05

Semicarbazon des Chromanons: Man erhitzt das Keton (Primärdestillat) mit Semicarbazid-hydrochlorid in alkoholischer Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad und versetzt mit Wasser bis zur Trübung. Aus Methanol kleine, verwachsene, federförmige Nadeln vom Schmp. 188.5°.

$C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205.2) Ber. C 58.52 H 5.40 N 20.48 Gef. C 59.02 H 5.06 N 20.45

Thiosemicarbazon des Chromanons: Aus dem Gemisch einer Lösung von 95 mg Keton in 0.5 ccm Methanol mit einer heißen Eisessig-Lösung von 65 mg Thiosemicarbazid scheiden sich nach eintägigem Stehenlassen gelbliche, strahlenförmig verwachsene, lange Nadeln ab. Aus viel Methanol fast farblose, lange Nadeln vom Schmp. 192.5 (Zers.).

$C_{10}H_{11}ON_3S$ (221.3) Ber. N 18.99 Gef. N 19.33

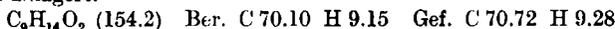
Reaktion von *o*-Methylen-cyclohexanon (XVII) mit Vinylbenzoat

o-Methylen-cyclohexanon wurde nach C. Mannich²⁾ aus 10 g scharf getrocknetem 2-Piperidinomethyl-cyclohexanon-hydrochlorid dargestellt. Zu dem blaß gelbgrünen Öl werden 10 g Vinylbenzoat gegeben. Das Reaktionsgemisch wird verschlossen einen Tag aufbewahrt; dann wird bei 1 Torr das überschüss. Vinylbenzoat abdestilliert, der beim Stehenlassen kristallisierende Rückstand mit wenig Petroläther versetzt, abgesaugt und mehrmals aus Benzin und Benzol umkristallisiert. Kurze, farb-

²⁾ B. 74, 554 [1941].

lose Prismen vom Schmp. 156–157° (XVIII ?). Brom wird in Chloroform-Lösung sofort entfärbt; in wäßr. Suspension wird eine Permanganat-Lösung bei schwachem Erwärmen ebenfalls entfärbt.

Die gleiche Verbindung wird mit Vinylacetat erhalten. Wahrscheinlich wird aus den Vinylestern Acetaldehyd gebildet, der sich nach Art der Diensynthese an *o*-Methylen-cyclohexanon anlagert.



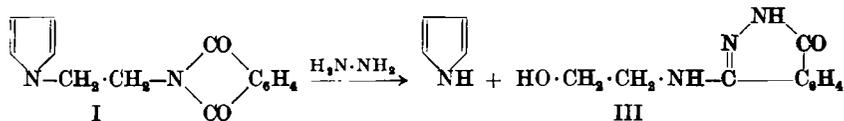
36. Olaf Klammerth: Notiz über ein *N*-substituiertes Pyrrol*)

[Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 25. Oktober 1950)

N-[β -Phthalimido-äthyl]-pyrrol erleidet unter der Einwirkung von Hydrazinhydrat oder Alkalihydroxyd hydrolytische Spaltung am Stickstoff des Pyrrolringes unter Bildung von Pyrrol und Äthanolamin bzw. dessen Kondensat mit Hydrazin und Phthalsäure.

Beim Versuch, das *N*-[β -Phthalimido-äthyl]-pyrrol (I) durch Umsatz mit Hydrazin zu spalten, erhielten wir nicht das erwartete *N*-[β -Amino-äthyl]-pyrrol, vielmehr entstand Pyrrol, sowie eine Verbindung der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, der wir die Struktur des cyclischen Amidins III zuschreiben, da bei der Hydrolyse mit starken Säuren daraus Äthanolamin, Hydrazin und Phthalsäure bzw. deren Anhydrid entstehen.



Die Spaltung eines Phthalimides zum entsprechenden Amin durch Umsatz mit Hydrazinhydrat wurde erstmalig von H. R. Ing und H. F. Manske¹⁾ durchgeführt; diese Autoren nahmen die Bildung eines amidinartigen Zwischenproduktes an, erbrachten jedoch keinen Beweis dafür. In jüngster Zeit haben I. L. Sheeman und V. S. Frank²⁾ diese Reaktion mit Erfolg bei der Darstellung von Aminosäuren benutzt, da sie bereits unter den mildesten Bedingungen verläuft. In unserem Falle war es ohne Bedeutung, ob die Umsetzung mit Hydrazinhydrat bei Zimmertemperatur oder bei 160° im Rohr vorgenommen wurde; in jedem Falle entstanden nur die oben erwähnten Umsetzungsprodukte. Das *N*-[β -Amino-äthyl]-pyrrol konnte in keinem Falle gefaßt werden. Es sei noch erwähnt, daß die Verbindung III außerordentlich stabil ist und auch beim Kochen mit $2n$ HCl nicht in ihre Komponenten zerlegt wird. Es entsteht hierbei jedoch ein Hydrochlorid, welches mit Wasser leicht III zurückbildet.

Um festzustellen, ob der beschriebene Reaktionsverlauf nur mit Hydrazin erfolgt oder ob hier allgemein eine Alkalihydrolyse *N*-substituierter Pyrrole stattfindet, – wofür in der Literatur mit Ausnahme einer Notiz von M. Dennstedt³⁾ bezüglich der Verseifung von *N*-Carbäthoxy-pyrrol keinerlei Angaben

*) Umgearbeitete Fassung des Manuskripts. Das Eingangsdatum ist das des ursprünglichen, inhaltlich mit der vorliegenden Fassung übereinstimmenden Manuskripts.

Die Redaktion

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2348.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 71, 856, 1556 [1949].

³⁾ G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, B. 15, 2579 [1882].